Patent No trans

PAT-NO:

JP401113472A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01113472 A

TITLE:

COATING COMPOSITION CONTAINING CARBON BLACK

PUBN-DATE:

May 2, 1989

INVENTOR-INFORMATION: NAME TANIMORI, SHIGERU ARITA, YOSHIHIRO KAWAMURA, KIYOSHI IZUMIBAYASHI, MASUJI SANO, SADANORI

ASSIGNEE-INFORMATION: .

NAME

COUNTRY

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP62269268

APPL-DATE:

October 27, 1987

INT-CL (IPC): C09D007/12, C09C001/48, C09C001/48, C09D005/00, C09D005/00

, C09D005/24, C08K009/04, C08K009/04

US-CL-CURRENT: 524/911

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in longterm storage stability and can give a coating excellent in antistatic property, evenness of coloration, abrasion resistance, heat resistance, etc., by mixing carbon black treated with a (modified) polyamine with a binder.

CONSTITUTION: Carbon black (a) having a functional group such as -COOH, -OH or a group of the formula on the surface is mixed under agitation with a (modified) polyamine (b) of an MW ≥200, having a polyalkylenepolyamine moiety [e.g., (modified) polyethyleneimine] at a weight ratio of component (a) to component (B) of 100/1∼1000 at 0∼300°C to obtain component (A) comprising component (a) surface-treated with component (b). Component A is mixed with at least one binder (B) selected from among a thermoplastic resin, a thermosetting resin and a reactive resin each of which has an average MW of 1000∼1000000 in such an amount that 1∼300 pts.wt. component (a) is present per 100pts.wt. component (B), and, optionally, a solvent (C).

PCT

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

Patent Notranel 1449

PLT

DERWENT-ACC-NO:

1989-170575

DERWENT-WEEK:

198923

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Antistatic coating compsns. - contg. carbon black

surface-treated with poly:amine and binder

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD[JAPC]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0269268 (October 27, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 01113472 A

May 2, 1989

N/A 0

007 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-DATE

JP 01113472A

N/A

1987JP-0269268

October 27, 1987

INT-CL (IPC): C09C001/48, C09D007/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01113472A

BASIC-ABSTRACT:

Antistatic coating compsns. comprise (I) carbon black surface-treated with one or more of polyamine (A), pref. polyethylene-imine and/or modified prods. (B) of (A), pref. polyethylene-imine and (II) is binder(s).

Pref. (A) is polymer having mol.wt. greater than 200 (pref. 300) and contg. a part of poly(alkylenepolyamine) and may be homo-, co-, block-, or graft-polymer obtd. by ring opening polymerisation of aziridine cpds. (B) are pref. reaction prods. of (A) with epihalohydrin, alpha-olefin oxide, aliphatic or aromatic carboxylic acid or its anhydride, alkyl halide or alkylene oxide. The wt. ratio of carbon black and (A) and/or (B) in (I) is pref. 100:1-1000 (pref. 100:5-500). Pref. the wt. ratio of carbon black in (I) and (II) is 1-300:100 (pref. 5-100:100).

USE/ADVANTAGE - The coating compsns. are suitably applied to plastic mouldings like film, fibre and metal to give stable antistatic property and uniform colouring. The coatings based on these compsns. have good slip properties and resistances to wearing, heat and blocking.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ANTISTATIC COATING COMPOSITION CONTAIN CARBON BLACK SURFACE

TREAT

POLY AMINE BIND

DERWENT-CLASS: A26 A82 F01 G02

CPI-CODES: A08-S04; A12-B01; A12-G; F03-C05; G02-A05; G04-B03;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5085U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0002 0003 0013 0034 0218 0221 0224 0228 0231 3193 1750 1751 1754 3124 3125 3128 3130 1990 2000 2272 2274 2278 2434 2437 2439 2482 2499 2513 2524 2545 2553 2585 2600 2656 2657 2658 2718 2723 2726 2728 2729

Multipunch Codes: 014 028 03& 034 036 037 039 04- 040 153 175 185 191 231 24& 273 307 311 318 321 323 326 331 431 435 44& 440 443 445 466 47& 472 476 477 481

506 511 52& 541 57& 575 583 589 597 598 599 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-075877

19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

平1-113472 ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

@Int_Cl.4 識別記号 庁内整理番号 母公開 平成1年(1989)5月2日 C 09 D C 09 C PSK 6845-4 J CMD PBE A-8319-4J※審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

カーボンブラツク含有被覆組成物 49発明の名称

> ②特 願 昭62-269268

②出 願 昭62(1987)10月27日

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会 砂発 明 者 滋 森 社中央研究所内 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会 ⑦発 明 者 111 藙 広 社中央研究所内 @発 明 Ш 村 滸 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会

社中央研究所内

砂発 明 者 泉 林 益次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会 社中央研究所内

日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地 ①出 願 人 会社

最終頁に続く

1. 発明の名称

カーポンプラック含有被覆組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリアミン(の及び/又はポリアミン変性物 (b)の一種又は二種以上で処理されたカーポンプラ , ク (I) 及び ハイン ゲー (II) を含有してなるカーポン プラック含有被獲組成物。

2. オリアミン(a)がオリエチレンイミンである 特許請求の範囲第1項配数のカーポンプラック含

3. オリアミン変性物(b)がポリエチレンイミン の変性物である特許請求の範囲第1項記載のカー ポンプラック含有被覆組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔 産業上の利用分野〕

本発明はカーポンプラック含有被覆級成物に関 する。更に許しくは、ペインメーの密放中にカー #ンプラックが均一に分散されてたり、且つパイ ンメーとカーメンナラックの親和性にすぐれ、そ のためフイルム、繊維等のプラスチック成型物や 金属等の袋面に塗布した場合、安定な帝電防止性 と均一な着色性を有し、かつ耐摩耗性、耐熱性、 耐ブロッキング性、滑り性等にもすぐれた被獲物 を与えるカーポンプラック含有被覆組成物に関す

〔従来の技術〕

従来から、フイルム、繊維等のプラステック成 型物や金属等の表面に帯電防止性、増色性、耐摩 耗性、耐熱性、耐プロッキング性、滑り性等を付 与するためにペインメー器液中にその使用目的に 応じて選択された無機や有級充塡剤を含有する被 覆組成物が進布されている。左かでも、光模剤と してカーポンプラック(以下CBという)を含有 する被覆組成物は帯電筋止性等にすぐれるためそ の潜在的無用は多大であるが、通常のCBは被覆 組成物の液中での分散性やペインダーとの規和性 が悪いために、彼の保存中にCBが九降したり、 数被覆組成物をプラステック成形物や金属の表面 に歯布した場合、目的とする帯電防止性、整色性、

特開平1-113472 (2)

耐摩耗性、耐熱性、耐プロッキング性、骨り性が 安定して得られないという欠点を有している。

この問題に関し特別的 61-55158号には特定の樹脂を分散剤として使用する方法が、特別的 52-96505号には特定の CB 存在下に重合性単 無体を重合して得られるグラフト化 CBを用いる方法等が投案されている。

〔 発明が解決しようとする問題点〕

しかし、とれら方法のうちの前者は液中での CBの分散性は多少改善が認められるものの、 長期の保存での分散安定性の改良までには至らず、 後者はグラフト化CBを製造するための工程が複 雑で高コストであるにもかかわらず、グラフト化 の効率は低く期待する程には分散性が改良される のの、 又、いずれの方法によっても得られる被係 成物は否定的止性、均一な着色性、耐摩耗性、滑 り性等が不充分である。

[問題点を解決するための手段および作用]

本発明者らは上記現状に鑑み鋭意研究を重ねた 結果、特定の樹脂で処理されたCBが被覆組成物

をもって処理できることにより得られた処理されたCBを用いて得られる被覆組成物は耐久性がより向上したものになるので好ましい。

本発明においてCBの製面処理に用いるポリマー(A)のうちポリアミン(a)とは分子量200以上好ましくは300以上で、ポリアルキレンポリアミン部分を有するポリマーであり、アジリジン化合物を開環重合して得られるホモポリマー、コポリマー、プロックポリマーまたはグラフトポリマーである。例えば

- ① エチレンイミン、プロピレンイミンをそれ ぞれ単独度合して得られるポリエチレンイミン、 ポリプロピレンイミン、
- ② それらアジリジン化合物を共重合して得られるコポリマー、
- ③ 脂肪族あるいは芳香族グカルポン酸とグエ チレントリアミンとの重縮合反応物であるポリア ミドポリアミンおよび更にアグリグン化合物をグ ラフト重合したポリアミドポリアミン、
 - ④ オリナルキレンオキシドとエピハロヒドリ

の被中での分散性やパインダーとの親和性に優れている結果、該処理されたCBかよびパインダーを含んでなる被獲組成物が長期の保存安定性を有し、該被獲組成物を各種プラスチック成形物や金属等の表面に塗布した場合に、優れた諸特性の被後物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

ポリアミン(a)及び/又はポリアミン変性物(b) (以下、両者をポリマー(A)と総称する)の1 種または2 種以上で処理されたCB(I)及びパインダー(I)を含有してなるCB含有被優組成物に関するものである。

本発明にかけるCBとは、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等、通常公知の方法によって製造されたCBを使用できるが、等にCB製面上に官能基として -COOH, -OH。 C=O 等を含有CB製作用することでは、サーマー(A)との知知性が終げ

ち B 砂塩塩に用いるポリマー(A) との親和性が特に 優れているため、C B が均一にしかも高い結合性

ンとの反応物であるヘロヒドリン末端ポリアルキ レンオキシドにアジリジン化合物を付加重合して 得られるブロックポリマー、

等であり、中でもポリエチレンイミンが安価で工 菜的にも入手しやすく好適である。

文、ポリマー(A)のうちのポリアミン変性物(b)と
はこれらポリアミン(a)から誘導される変性性物ののと
とてもり、例えばポリアミンとエピハロヒドキャン
との反応物、ポリアミンと脂肪疾あるいはです。
がかあるいは全アミドとの反応物であるが、オリアミンと
がかったが、オリアミンと
がかったが、オリアミンと
がかった。
ないないないないである
ないないである
ないないである。

本発明においてポリマー(A)で処理されたCBを 待る方法は特に割限されず、例えばポリマー(A)と CBとを提拌混合する方法やCBの存在下にポリ マー(A)を合成する方法等によればよい。更に具体的には、例えば

- (1) 1 種以上の C B と 1 種以上の ポリマー (A) と を、 0 こ~ 3 0 0 こ、好ましくは 2 0 ~ 2 5 0 こ の 個度条件下に提择 混合して 表面 処理 する 方法、
- (2) 適当な溶媒中で1種以上のCBと1種以上のポリマー(A)とを、0で~300で、好ましくは20で~250での温度条件下に投拌混合して製面処理する方法、
- (3) 通当な溶媒中で1種以上のCBの存在下に エチレンイミンを開環度合し、必要により更に変 性する方法

等を挙げることができるが、本発明においては以下の理由から(1)または(2)の方法によるのが好ましい。即ち、(1)または(2)の方法によれば、処理する際に二次凝集状態のCBが一次粒子又は一次粒子に近い状態まで解砕されるので得られるCBは粒子径が微細かつ均一である。又、予めポリマー(4)としておくために、分散に適した分子量のコントロールが容易である。その結果、(1)==(2)の方法に

ル重合体等のピニルエステル系樹脂;(メメ)ア クリル散エステル (共) 血合体、(メタ)アクリル 設工ステル-アクリロニトリル共重合体、(メタ) アクリル酸エステル・スチレン共重合体等の(メ **ょ)アクリル酸エステル系樹脂(スチレン重合体、** スチレンプタフエン共直合体、ステレン・プタジ エン・アクリロニトリル共重合体等のステレン系 樹脂:ポリ(モーカプロラクタム):アジピン酸 とヘキサメテレンジアミンとの縮合体等のポリア ミド系樹脂;テレフタール酸とエチレングリコー ルとの紹合体、アクピン散とエテレングリコール との総合体等のポリエステル系樹脂;ポリエテレ ン、塩素化ポリプロピレン、カルポキシル変性ポ リエチレン、 オリイソプテレン、 オリプクジエン 等のオリオレフィン系樹脂;セルロースアセテー ト、セルロースプロピオホート、ニトロセルロー ス等のセルロース誘導体:その他プチラール樹脂 等があげられる。これらの樹脂は市飯品をそのま **使用してもよいし、又通常公知の方法によって 合成したものを用いる事が出来る。

より処理されたCBを用いた技費組成物は儲物性が特に優れたものである。

本発明において処理でBを得るに無し、CBとポリマー(A)との比率は制限ないが、CBの表面処理を均一に行い、CBと該ポリマー(A)とを強固に結合させ、得られた処理CBのペインダー(II)に対する分散性をより高めるために、CBと該ポリマー(A)の比率は重量比で100/1~100/1000 とするのがより好ましい。

無硬化性樹脂又は反応性樹脂は、被膜形成過程 もしくは被膜形成後に加熱で、神経性は、神経性が を操その他の手段によって形成ので、 等に起因した架橋構みが、のかりので、 は、かかりのでは、 ののでは、 の

上記パインダー側は強装すべき基材への密着性や濡れ性、被膜に要求されるべき硬度、可撓性、耐薬品性、耐汚染性、耐食性等に応じて選択されるべきものであり、被覆組成物の使用目的を考慮して単独又は2種以上を組み合わせて用いる。

本発明の C B 含有被覆組成物は前配特定の.ポリマーで処理された C B (I) 及びパインダー (I) を含有してなるものであり、その形型は、無容剤線、溶

特閒平1-113472 (4)

液型、分散型のいずれであってもよく、従来から 公知の方法によって得ることができる。例えば、

- ① イインダー側の適当な香葉(例えば、水、 アルコール、アセトン、トルエン等)の溶液に処理されたCB(I)をかく拌下に徐々に添加して混合する方法、
- ② パインダー(II)の分散液に処理されたCB(I) を添加して混合する方法、
- ③ ペインダー(II)と処理されたCB(I)を混合後、 適当な溶媒を加える方法。
- ③ 適当な手段により硬化しりる液状のマインメーロと処理されたCB(I)とを混合する方法等を挙げることができる。

CB含有被覆組成物中の処理されたCB(1)とベインダー(II)の使用比率は特に限定されるものではないが、CB含有被覆組成物の特性を十分に発現させしかも被膜としての性能を損毒わないためにベインダー(I) 1 0 0 重量部に対し処理されたCB(I)中に含まれるCBが日道である。

ラスチック成型物、金属、木材、紙、無機材料等 の基材の表面の保護や改質を目的とした遺装に好 適に用いることができる。

〔寒旌例〕

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。尚、例中の部は重量部を示す。 参考例 1

ラボプラストミル((株) 東洋精級製作所製)に CBとしてMA-100R(三菱化成(株) 製)20部シ よび分子量30000のポリエチレンイミンである エポミン® SP-300(日本触磁化学工業(株) 製) 40部を仕込み、提拌しながら100~2000 の磁度で20分間温練処理した後冷却、粉砕して 処理されたCBを得た。これを処理CB(1)とする。

参考例1のポリエテレンイミンに替えて、分子量10000で陽イオン性盘素 5.2ミリモル/ 8を含有するポリエテレンイミン・エピクロルヒドリン変性樹脂を用いた以外は参考例1と同様にして

本発明のCBB含有被極組成物には、前記成分以外に効果をそとなわない範囲で従来から被種用組成物に周知の添加剤が適宜配合されていてもよい。その機な抵加剤としては、例えば金属石ケン、外面活性剤等の分散助剤、成膜動剤、帯電防止剤、消化剤、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化ナタン等の無機充填剤、ポリエテレン、ポリテトラフルオロエテレン、アミノ樹脂粉末等の有機充填剤が挙げられる。

[発明の効果]

こうして得られる本発明のカーボンブラック合有被覆組成物は前記処理された CB(I)及びバインメー(I)を含んでなり、処理された CB(I)が被覆組成物の被中での分散性やバインメー(II)との親和性に使れていることにより、長期の保存安定性がよく、しかも各種基材に強布した場合に安定な奇能防止性と均一な脅色性を有し、耐摩耗性、耐熱性、耐ブロッキング性、滑り性等にも優れた被覆物を与えることができる。

従って、本発明のCB含有被鞭組成物は各種プ

処理されたCBを得た。これを処理CB(2)とする。 谷考例3

SP-300 (日本触媒化学工業 (株) 製) に 塩煮 1 モル 当たりエテレンオキシド平均 2 モルを付加したポリエテレンイミン・エテレンオキシド変性樹脂 3 0 部と C B として旭 + 6 0 (旭カー ** ン (株)製) 3 0 部とをラポプラストミルを用いて、1 0 0 ~ 2 0 0 ℃で 2 0 分間 風練処理した後、 冷却、 粉砕して処理された C B を得た。 とれを処理 C B (3) とする。

参考例 4

SP-300 1 0 部、C B として MA-600 (三菱化成(株) 製) 2 0 部及び純水 7 0 部の混合物を 1 == 径のガ ラスピーズを用いてダイノミル ((株) シンマルエ ンタープライヤス製) にて歴式分散させ処理され た C B の水分散液を得た。これを処理 C B (4) とす る。

比较参考例1

C B として MA-600 2 0 部及び納水 8 0 部の混合物を参考例 4 と同様の方法で分散させ、比較用

特開平1-113472(5)

の未処理の C B の 水 ス ラ リー を 得 た。 と れ を 比 較 C B (1) と す る。

奥施例1~3,比較例1

た和ポリエステル樹脂(商品名:ハイロンー200、東洋紡績(株)製)をハインメー(II)として、参考例で得た処理CB(I)かよび未処理のCBを(役1)に示す配合で混合し、本発明かよび比較用のCB含有被優組成物を得た。

得られたCB含有被獲組成物をシンナー(キシレン/MIBK)/酢アナ/シクロヘキサノン=60/20/10/10)で希釈して、粘底16~17砂(フォードカップ + 4)の黒色塩料とし、アルミ板にスプレーガンで乾燥後の膜厚が25 Aになるように吹き付け塩級し、常温乾燥して試験片とした。その試験結果を(表2)に示す。

また、試験方法については以下のようである。 粉色性:強膜の着色性が均一かどうか目視で評価 した。○:均一、×:不均一や艶びけ。

光沢:60°での光沢を測定した。

密着性:1 mm 巾のゴパン目を100コ類み、セロ

(表1)配合

		突施例1	_ 2	• 3	比較例1
-	处域 変性 CB(1)	4.5			
C B (1)	• (2)		4.5		
	• (3)			3	
	MA-100R				1.5
パインダー 啓 液 (II)	-ペロン-200	3 0	30	30	3 0
	トルエン	30	30	30	30
	(MEK)	10	10	10	10
	酢プチ	20	20	20	20
	シクロヘキサノン	10	10	10	10

(表2) 試験結果

			突施州1	• 2	• 3	比較例1
着	色	性	0	0	0	×
光		沢	8 4	8 3	8 3	7 5
彼	Ж	性	10	10	10	8
净	掛係	故	0.2 9	0.2 8	0.2 7	0.38

テープ圧増後、急激にはがした時の歯膜の残存状態を10点滴点法で評価した。 10点:残存100コ、9点:残存99 ~90、………。

摩擦係散:ステンレスポールの動摩擦係数(3.3 cm/see 時) μを測定した。

帝は防止性:安面電気抵抗を測定した。

耐摩耗性:学振式染色摩耗盛牢度試験機を用い、

JIS L-108445R法に単じ、100往復させた後の摩託状態を目視で評価した。

〇:摩耗なし、×:摩耗あり

耐食性: ソルトスプレーテスト 7 2 時間後のクロスカット部からの第の進行状態を eax で評価した。

実施例4、比較例2

塩ピー酢ピ共重合体(商品名: 400X-110A、日本ピオン(株) 製)、ポリウレタン(商品名:ニッポラン 2301、日本ポリウレタン(株) 製)、ポリイソシアネート(商品名:コロネートL 日本ポリクレタン(株) 製)の MEK 落液に C B を (表3)に示す配合で混合し、本発明および比較用の C B 含有被優組成物を得た。

得られたCB含有核類組成物をポリエテレンテレフタレートフイルム化乾燥後の膜厚が1.5 μになるように歯布、乾燥して試験片とした。その試験結果もあわせて(安3)に示す。

特閒平1-113472(6)

(表3) 配合かよび試験結果

		突施例4	比較例2	
СВ	英世 CB(3)	60	-	
(D)	抱 ≠ 6 0		30	
	400X-110A	1 7	30	
ペインター	ニッポラン 2301	9	15	
帝被(11)	コロオートム	. 14	2 5	
	MEK	300	300	
	带着洗红生(D/1=2)	1.1 × 1 0 ⁴	8.5×10 ⁴	
試験結果	摩擦係数	0.2 8	0.3 4	
	耐摩耗性	0	×	

(揆 3) から明らかをように、本発明は分散が 良好で、帯電防止性、滑り性、耐摩耗性等に優れ ていることが判る。

奥施例5~8、比較例3~4

エポヤンエステル系の水分散樹脂(商品名:アロロン 5、日本触媒化学工業(株)製)にCBを(装4)に示す配合で混合し、本発明および比較用のCB含有被優組成物を得た。

(姿 4) から明らかなよりに本発明の C B 含有 被覆組成物は水媒体中でも C B の分散性が良好で、 強膜は均一な着色性が得られ、光沢、密着性、耐 食性等に優れていることが判る。 得られたCB含有被便組成物を唇軟鋼板に乾燥 膜厚が30μになるように盗布、乾燥して試験片 とした。その試験結果を(表4)に示す。

(長4)

	do 70		实施例	6	7	8	15000	4
	安性 (B(1)	3.6					
	,	(2)		3.6				
	,	(3)			2.4			
C B (I)		(4)		ļ		6		
	MA-6	00					1.2	
	比較C	B(I)						6
	700	× 5	100	100	100	100	100	100
191792	1790	数マヤト	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(II)	* y -7	1/2/2 104 F	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
試験結果	燈	色性	0	0	0	0	×	×
	光	叔	9 5	94	9 5	93	90	9 1
	密	着 性	10	10	10	10	9	9
	耐 :	女 性	1~2	1~2	2~3	2~3	4~5	4

• 2,4,7,9 - テトラメチル - 5 - テシン - 4,7 - ジオール 日信化学工数 (株) 製

特許出顧人 日本放供化学工業株式会社

特別平1-113472(7)

第1頁の続き					
@Int_Cl_4		識別記号	fi	内整理番号	
C 09 D	5/00	P P M 1 1 5	В	-7038-4 J	
∥ C 08 K	5/24 9/04	P QW C A H		6845—4 J	
		KCP	D	-6845-4 J	•
位発 明 者	佐	野 禎	則	大阪府吹田市西御旅町5番8号 社中央研究所内	日本触媒化学工業株式会